

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

BACK

NEXT

3/4



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 06191821

(43)Date of publication of application: 12.07.1994

(51)Int.Cl.

C01B 33/04  
H01L 21/205

(21)Application number: 04342682

(71)Applicant:

SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing: 22.12.1992

(72)Inventor:

YANO KOTARO  
KITSUNO YUTAKA  
TAZAWA SHOICHI  
KAWASAKI KEIJI

(54) HIGHER ORDER SILANE CONTAINING SOLUTION FOR FORMING SILICON FILM

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a solution capable of safely and efficiently obtaining a uniform silicon film with a film coating method by using a specific solvent and dissolving it so as to be a specific conc. in producing a solution of forming silicon film by dissolving a higher order silane in an organic solvent.

**CONSTITUTION:** The organic solvent selected from saturated hydrocarbons expressed by  $\text{CaHb}$  ( $3 \cdot a \cdot 16, 8 \cdot b \cdot 34$ ), unsaturated hydrocarbons, aromatics (e.g. toluene), ethers expressed by  $\text{CdHeOf}$  ( $2 \cdot d \cdot 16, 6 \cdot e \cdot 34, 1 \cdot f \cdot 3$ ), e.g. diethylether or a mixed solvent of them is prepared. The higher order silane (e.g. trisilane) expressed by the formula  $((n) \cdot 2)$  is dissolved in the solvent so that the total higher order silane conc. in the solvent (total higher order silane weight)/(total higher order silane weight+solvent weight)  $\times 100$  is 1-50wt%. Thus, the



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

higher order silane containing solution suitable for forming silicon film by the film coating method is obtained.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

---

[MENU](#)[SEARCH](#)[INDEX](#)[DETAIL](#)[BACK](#)[NEXT](#)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-191821

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 1 B 33/04

H 0 1 L 21/205

識別記号

庁内整理番号

7202-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-342682

(22)出願日 平成4年(1992)12月22日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 矢野 幸太郎

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電  
工株式会社化学品研究所内

(72)発明者 橘野 裕

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電  
工株式会社化学品研究所内

(72)発明者 田沢 昇一

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電  
工株式会社化学品研究所内

(74)代理人 弁理士 寺田 實

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコン膜形成用の高次シラン含有溶液

(57)【要約】

【目的】 塗膜法によるシリコン膜形成に用いることのできる高次シラン含有溶液を提供する。

【構成】 高次シランと特定の有機溶剤とから成るシリコン膜形成用の溶液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  (但し、 $n$ は $n \geq 2$ の整数) で表される高次シランを、有機溶剤に溶解させたシリコン膜形成用の高次シラン含有溶液において、該溶液中の全高次シラン濃度 (全高次シラン重量 / (全高次シラン重量 + 溶剤重量)  $\times 100$ ) が  $0.1 \sim 50$  重量 % であり、有機溶剤として  $\text{C}_a\text{H}_b$  (但し、 $a$ は $3 \leq a \leq 16$ 、 $b$ は $8 \leq b \leq 34$ の整数) で表される飽和炭化水素類、不飽和炭化水素類、芳香族類あるいは  $\text{C}_d\text{H}_e\text{O}_f$  (但し、 $d$ は $2 \leq d \leq 16$ 、 $e$ は $6 \leq e \leq 34$ 、 $f$ は $1 \leq f \leq 3$ の整数) で表されるエーテル類、あるいはこれらの混合溶剤を用いることを特徴とするシリコン膜形成用の高次シラン含有溶液。

【請求項2】 請求項1記載の溶液を塗布し、高次シランが分解するようなエネルギーを加えることを特徴とするシリコン膜形成法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、LSI、薄膜トランジスタ、光電変換装置、及び感光体用途でのシリコン膜形成に用いられる高次シラン含有溶液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ポリシリコン膜やアモルファスシリコン (以下「 $a\text{-Si}$ 」という) 膜の形成方法としては、熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、プラズマCVD法、光CVD法等が利用されており、一般的にはポリシリコン膜では熱CVD法 (Kern, W. ら: J. Vac. Sci. Technol., 14(5)巻(1977年)第1082頁参照)、 $a\text{-Si}$ 膜ではプラズマCVD法 (Spear, W. E. ら: Solid State Com., 17巻 (1975年) 第1193頁参照) が広く用いられ企業化されている。

【0003】 しかるに、これらの気相からの堆積方法を用いた場合は、高価な高真空装置が必要である。ガスの流れの解析が難しく、基板の大きさに比べて装置が大きくなり形状の制約も受ける。また大面積化が困難である。気相反応を用いるため気相中で粉末が発生し、装置の汚染及び洗浄、デバイスの歩留り等の問題点を生じる。また膜形成速度が遅くスループットが悪い。プラズマCVD法においては、高周波発生装置等複雑で高価な装置が必要となる。また原料にガスを用いるが、それらのほとんどが爆発性あるいは有毒性を有し、取扱い上の危険性が大きい。一方、以上の気相法における欠点がない方法として、塗布膜法 (SOG法) がある。LSIでの層間絶縁膜や平坦化膜等には塗布膜法が利用されているが、シリコン膜用には塗布するための適当な溶液が存在しなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 塗布膜法によるシリコン膜形成に用いることのできる液体の原料としては、炭素や酸素を分子内に含まないことが必要であるため、一

般式  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  (但し、 $n$ は $n \geq 2$ の整数) で表される高次シランが適している。しかるに高次シランのみの状態では、高次シランを基板上に薄膜として均一に塗布するには困難を生じ、また大気に出した場合、蒸気圧分の高次シランが大気と反応し容易に燃焼に至る危険性がある。本発明はかかる点に鑑みてなされたもので、気相からの堆積方法を用いず、塗布膜法によるシリコン膜形成に用いることのできる溶液を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意努力した結果、一般式  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  (但し、 $n$ は $n \geq 2$ の整数) で表される高次シランを、一定の割合で有機溶剤に溶解させた高次シラン含有溶液において、有機溶剤として  $\text{C}_a\text{H}_b$  (但し、 $a$ は $3 \leq a \leq 16$ 、 $b$ は $8 \leq b \leq 34$ の整数) で表される飽和炭化水素類、不飽和炭化水素類、芳香族類、あるいは  $\text{C}_d\text{H}_e\text{O}_f$  (但し、 $d$ は $2 \leq d \leq 16$ 、 $e$ は $6 \leq e \leq 34$ 、 $f$ は $1 \leq f \leq 3$ の整数) で表されるエーテル類、あるいはこれらの混合溶剤を用いた高次シラン含有溶液を、塗布膜法によるシリコン膜形成用に用いることにより、高品質なシリコン膜が大面積に安全にかつ効率よく得られることを発見した。

【0006】 以下、本発明の高次シラン含有溶液を説明する。有機溶剤に溶解させて基板上に塗布する液体原料として本発明で使用する高次シランは、一般式  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  (但し、 $n$ は $n \geq 2$ の整数) で表され、ジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )、トリシラン ( $\text{Si}_3\text{H}_8$ )、テトラシラン ( $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ )、ペンタシラン ( $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ )、あるいはヘキサシラン ( $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ ) 以上のものである。これらの高次シランは、1種用いても2種以上の混合液を用いてもよい。

【0007】 本発明で使用する有機溶剤は、高次シランが可溶なものであればかまわないが、高次シランとの反応性が無いことが望ましい。また、生成した膜中への溶剤の残留を防ぐために沸点が  $300^\circ\text{C}$  以下の有機溶剤を用いることが望ましい。このような有機溶剤としては、 $\text{C}_a\text{H}_b$  (但し、 $a$ は $3 \leq a \leq 16$ 、 $b$ は $8 \leq b \leq 34$ の整数) で表される飽和炭化水素類、不飽和炭化水素類、芳香族類、あるいは  $\text{C}_d\text{H}_e\text{O}_f$  (但し、 $d$ は $2 \leq d \leq 16$ 、 $e$ は $6 \leq e \leq 34$ 、 $f$ は $1 \leq f \leq 3$ の整数) で表されるエーテル類、あるいはこれらの混合溶剤が用いられる。また取扱い上、室温で液体状のものが好ましい。

【0008】 例をあげれば、 $\text{C}_a\text{H}_b$  (但し、 $a$ は $3 \leq a \leq 16$ 、 $b$ は $8 \leq b \leq 34$ の整数) で表される飽和炭素水素類、不飽和炭化水素類、芳香族類としては、プロパン、ブタン、ペンタン、2-メチルブタン、ヘキサン、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、ジメチルペンタン、オクタン、2,

2, 3-トリメチルペンタン、イソオクタン、ノナン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン、デカン、ドデカン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メシチレン、ブチルベンゼン、ジエチルベンゼン、スチレン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等である。

【0009】 $C_dH_eO_f$ (但し、 $d$ は $2 \leq d \leq 16$ 、 $e$ は $6 \leq e \leq 34$ 、 $f$ は $1 \leq f \leq 3$ の整数)で表されるエーテル類としては、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジブチルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アニソール、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、トリオキサン、フラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、グリセリンエーテル、クラウンエーテル、メチラール、アセタール等である。これらの有機溶剤は、1種用いても2種以上の混合溶剤を用いてもよい。

【0010】本発明における有機溶剤に溶解させた高次シランの溶液中の全高次シラン濃度(全高次シラン重量/(全高次シラン重量+溶剤重量) $\times 100$ )は、好ましくは全高次シラン濃度が0.1~50重量%である。高次シラン濃度が50重量%以上では、大気雰囲気下では蒸気圧分の高次シランが大気と反応し燃焼に至る危険性が大幅に増加する。全高次シラン濃度が0.1重量%以下では、十分な膜厚の膜を得るのに困難を生じる。

【0011】本発明の高次シラン含有溶液を用いてシリコン膜を形成する際には、まず第一に基板上に高次シラン含有溶液を塗布する。その際には、スピンコート法、あるいは浸漬後引き上げる方法等があるが、一般にはスピンコート法が用いられる場合が多い。スピンコート法におけるスピナーの回転数は、一般には100~1000RPM、好ましくは300~6000RPMが用いられる。塗布を行なった後は、必要に応じて高次シラン含有溶液から有機溶剤をあらかじめ蒸発除去した後、紫外線光照射による光重合、あるいは加熱による熱重合等の方法により所定のシリコン膜を得る。本発明の高次シラン含有溶液を用いて得られるシリコン膜の膜厚は、5nm~5 $\mu$ m程度まで自由に選択することができるが、好ましくは10nm~2 $\mu$ m程度の膜厚が用いられる。

【0012】請求項2の高次シランが分解するようなエネルギーとは、波長400nm以下の光照射、または250℃以上の加熱のことをいう。紫外線光照射による光重合を行なう場合は、一般に照射する光の光源としては、波長400nm以下の光の光源が用いられる。これには例

えば、低圧水銀ランプ光、 $H_2$ や重水素、あるいはAr, Kr, Xe等の希ガスの放電光、エキシマレーザー光等が用いられる。加熱による熱重合を行なう場合は、一般に250~700℃において10~120分加熱することにより行なう。以上の方法において、一般に450~500℃以下の温度ではa-Si膜、それ以上の温度ではポリシリコン膜が得られる。

【0013】

【作用】一般式 $Si_nH_{2n+2}$ (但し、 $n$ は $n \geq 2$ の整数)で表される高次シランを、一定の割合で有機溶剤に溶解させた溶液を基板上に塗布した後、分解して基板上にシリコン膜を形成させることにより高品質なシリコン膜が形成できる。本発明の方法では高次シランを有機溶剤に溶解させて用いるため、塗布膜法により高次シランを薄膜として均一に塗布することができ、これにより基板上に選択された膜厚で均一にシリコン膜が形成できる。

【0014】また一般に高次シランは大気中で自然発火性の液体あるいは液化ガスであるが、本発明の方法では高次シランを有機溶剤に溶解させて用いるため、大気中での自然発火性は大幅に減少し取扱いが容易になる。本発明の方法では液状の原料を用いるため、一般のCVD法と異なり装置が容易で粉末の発生が防げる。また従来のCVD法では困難であった大面積基板にも効率よく安全に高品質なシリコン膜が形成できる。

【0015】

【実施例】以下実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明を限定するものではない。本発明の高次シラン含有溶液は以下のようにして調製した。まず有機溶剤として市販の特級試薬を脱気及び脱水を行なった後、蒸留により精製して用いた。高次シランとしては、一定の組成の混合液体、あるいは蒸留によりほぼ単一の高次シランに精製した液体を用い、不活性ガス中で上記有機溶剤中に所定濃度まで攪拌しながら混合する。混合にあたり、系内への空気の混入を防ぐために、系内圧力は微加圧に保った。混合の順番は高次シランを有機溶剤に滴下しても逆でも可であるが、容器に高次シランが付着することを防ぐために、高次シランの滴下口を有機溶剤の液面近くに設置した。

【0016】本発明の高次シラン含有溶液を用いてシリコン膜を形成するための装置の例を示せば図1、図2のようになる。図1は紫外線照射による光重合を行なう場合の例、図2は加熱による熱重合を行なう場合の例を示している。図1の装置において、光源として重水素ランプ106を用いた。膜形成室101内へは重水素ランプ106から $MgF_2$ 製の光照射窓107を通して光を照射する。膜形成室101内にはヒーター等によって加熱可能な100 $\phi$ の円形の基板台103が設けられ、その上に基板102が保持される。重水素ランプ106は、150W、25 $\phi$ のものを設置した。光のスペクトルは115nm~400nmに分布し、160.8nmに最大ピーク

を持っている。高次シラン含有溶液を塗布された基板102を膜形成室101中の基板台103に保持した後、不活性ガスを不活性ガス流量計104によって膜形成室101に導入し、必要に応じて基板102上の溶液から有機溶媒を蒸発させる。蒸発した有機溶媒は排気系105を通して排出させる。膜形成室101において高次シランを光の照射により分解し基板102上にシリコン膜を堆積させる。

【0017】図2の装置において、膜形成室201内にはヒーター等によって加熱可能な100φの円形の基板台203が設けられ、その上に基板202が保持される。高次シラン含有溶液を塗布された基板202を膜形成室201中の基板台203に保持した後、不活性ガスを不活性ガス流量計204によって膜形成室201に導入し、必要に応じて基板202上の溶液から有機溶媒を蒸発させる。蒸発した有機溶媒は排気系205を通して排出させる。膜形成室201において高次シランを加熱により分解し基板202上にシリコン膜を堆積させる。

【0018】以上図1及び図2の例において、基板上への溶液の塗布は、市販の不活性ガスで置換可能な、回転数100~6000RPM、ホルダー径200mmのスピニングコーターを用いて行なった。基板上への溶液の塗布はスピニングコーターに基板102、202を保持した後、所定量溶液を滴下し、所定の回転数で所定時間回転させて行なう。

【0019】実施例において使用した高次シラン含有溶液の組成を表1に示した。実施例、比較例において得られた膜の構造をX線回折により調べた後、a-Si膜については次の物性の測定を行ない結果を表2に示した。光電気伝導度…AM-1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>の光照射下で行ない、電気伝導度はAl蒸着により、コプレーナー型のセルを形成して測定した。

光学ギャップ…光吸収係数 $\alpha$ より、 $\sqrt{\alpha h\nu - h\nu}$ プロットの切辺として求めた。

#### 【0020】実施例1

高次シラン含有溶液として表1（以下同じ）のNo. 1の組成のものを用い、実験装置として図1に示した装置を使用した。基板102としてコーニング社の7059ガラスを用い、まず窒素ガス雰囲気下でスピニングコーターにて、溶液No. 1を数ml基板102上に滴下し、1000RPMで3秒、次いで3000RPMで10秒間回転し、塗布膜を形成した。次に膜形成室101内の基板台103の上に基板102を設置し、不活性ガス流量計104より水素ガスを500CCM流しながら、基板台103の温度を150℃に設定した後、重水素ランプ106から紫外光を照射窓107を通して40分間照射して、高次シランの光重合を行ない、基板102上にシリコン膜を形成させた。

#### 【0021】実施例2

高次シラン含有溶液としてNo. 1の組成のものを用い、

実験装置として図2に示した装置を使用した。基板202としてコーニング社の7059ガラスを用い、まず窒素ガス雰囲気下でスピニングコーターにて、溶液No. 1を数ml基板202上に滴下し、1000RPMで3秒、次いで3000RPMで10秒間回転し、塗布膜を形成した。次に膜形成室201内の基板台203の上に基板202を設置し、不活性ガス流量計204より水素ガスを500CCM流しながら、基板台203の温度を350℃に設定した後、50分間保持し高次シランの熱重合を行ない、基板202上にシリコン膜を形成させた。

#### 【0022】実施例3

高次シラン含有溶液としてNo. 2の組成のものを用い、塗布膜形成をスピニングコーターで、1000RPMで5秒、次いで3000RPMで15秒間回転して行なった他は、実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

#### 【0023】実施例4

高次シラン含有溶液としてNo. 2の組成のものを用い、塗布膜形成をスピニングコーターで、1000RPMで5秒、次いで3000RPMで15秒間回転して行なった他は、実施例2と同じにしてシリコン膜を形成させた。

#### 【0024】実施例5, 7, 8, 10, 11, 15, 16

高次シラン含有溶液としてNo. 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12の組成のものを用いた他は、実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

#### 【0025】実施例12

高次シラン含有溶液としてNo. 9の組成のものを用いた他は、実施例2と同じにしてシリコン膜を形成させた。

#### 【0026】実施例6, 9, 13, 17

高次シラン含有溶液としてNo. 4, 7, 10, 13の組成のものを用いた他は、実施例3と同じにしてシリコン膜を形成させた。

#### 【0027】実施例14

高次シラン含有溶液としてNo. 10の組成のものを用いた他は、実施例4と同じにしてシリコン膜を形成させた。

#### 【0028】実施例18

基板102として石英ガラスを用い、塗布膜形成を行なった基板を紫外光照射しながら、基板台103の温度を150℃で10分間保持した後、さらに10℃/分の昇温速度で550℃まで40分、さらに550℃で20分間保持して紫外光照射を続けた他は、実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。得られた膜の光電気伝導度は $3.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、従来の膜（約 $10^{-4} \text{ S/cm}$ ）と同等であった。

#### 【0029】実施例19

基板202として石英ガラスを用い、塗布膜形成を行なった基板を熱重合における基板台203の温度を350℃で30分間保持した後、さらに5℃/分の昇温速度で550℃まで40分、さらに550℃で20分間保持し



た他は、実施例 2 と同じにしてシリコン膜を形成させた。得られた膜の光電気伝導度は  $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  であり、従来の膜 (約  $1.0^{-4} \text{ S/cm}$ ) と同等であった。

#### 【0030】実施例 20

基板 102 として  $100 \text{ nm}$  の熱酸化膜を形成した  $3 \text{ インチ}$  径のシリコン単結晶基板を用いた他は、実施例 1 と同じにしてシリコン膜を形成せしめた。基板 102 を取り出した後、Al 蒸着によりソース及びドレイン電極を形成し、チャンネル長  $100 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅  $200 \mu\text{m}$  の薄膜トランジスタを作成した。得られたトランジスタの特性を測定したところ、電界効果移動度は電子移動度が  $2.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、従来のアモルファスシリコン TFT (約  $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) と同等であった。

#### 【0031】実施例 21

基板 102 として  $100 \text{ nm}$  の熱酸化膜を形成した  $3 \text{ インチ}$  径のシリコン単結晶基板を用いた他は、実施例 3 と同じにしてシリコン膜を形成せしめた。基板 102 を取り出した後、Al 蒸着によりソース及びドレイン電極を形

成し、チャンネル長  $100 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅  $200 \mu\text{m}$  の薄膜トランジスタを作成した。得られたトランジスタの特性を測定したところ、電界効果移動度は電子移動度が  $64 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、従来のポリシリコン TFT (約  $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) と同等であった。

【0032】以上の実施例において X 線回折測定より実施例 1～17 及び 20 ではシリコン膜として a-Si 膜、実施例 18, 19 及び 21 ではポリシリコン膜が得られた。ポリシリコンの粒径はいずれも約  $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 、膜厚は約  $50 \text{ nm}$  であった。

#### 【0033】比較例

市販のプラズマ CVD 装置を用い、反応ガスとしてモノシランを用い、 $0.1 \text{ torr}$  の圧力下、基板台温度  $200^\circ\text{C}$  で、 $13.56 \text{ MHz}$  の高周波出力  $20 \text{ W}$  にて 5 分間プラズマ CVD 法を行ない a-Si 膜を  $80 \text{ nm}$  の膜厚に堆積せしめた。

#### 【0034】

#### 【表 1】

高次シラン 含有濃度%	有機溶剤	高次シラン濃度 (重量%)						合計
		ジシラン	トリシラン	テトラシラン	ペンタシラン	ヘキサシラン以上		
1	トルエン	0.037	0.285	0.216	0.193	0.269	1	
2	トルエン	0.37	2.85	2.16	1.93	2.69	10	
3	トルエン	0	0	0.01	0.98	0.01	1	
4	トルエン	0	0	0.1	9.8	0.1	10	
5	n-ヘキサン	0.037	0.285	0.216	0.193	0.269	1	
6	n-ヘキサン	0	0	0.01	0.98	0.01	1	
7	n-ヘキサン	0	0	0.1	9.8	0.1	10	
8	ジエチルエーテル	0.037	0.285	0.216	0.193	0.269	1	
9	ジエチルエーテル	0	0	0.01	0.98	0.01	1	
10	ジエチルエーテル	0	0	0.1	9.8	0.1	10	
11	ジプロピルエーテル	0.037	0.285	0.216	0.193	0.269	1	
12	ジプロピルエーテル	0	0	0.01	0.98	0.01	1	
13	ジプロピルエーテル	0	0	0.1	9.8	0.1	10	

【0035】表2から明らかなように、本発明により形成したa-Si膜は、プラズマCVD法により得られた膜と比較して、光伝導度において同等または優れてい

た。

【表2】

実施例	形成条件		膜特性		
	高次シリコン含有溶液 No	形成法	膜厚 (nm)	光伝導度 ( $10^{-4}$ S/cm)	光学ギャップ (eV)
1	1	光重合	50	2.4	1.78
2	1	熱重合	40	0.8	1.50
3	2	光重合	80	1.8	1.70
4	2	熱重合	75	0.4	1.55
5	3	光重合	45	1.8	1.69
6	4	光重合	60	3.0	1.72
7	5	光重合	55	1.2	1.80
8	6	光重合	50	2.0	1.78
9	7	光重合	70	2.1	1.75
10	8	光重合	60	1.3	1.77
11	9	光重合	50	1.9	1.68
12	9	熱重合	40	0.3	1.42
13	10	光重合	65	2.0	1.69
14	10	熱重合	50	0.4	1.45
15	11	光重合	55	1.2	1.76
16	12	光重合	45	1.8	1.66
17	13	光重合	60	0.3	1.67
比較例	(モノシラン)	プラズマCVD	80	0.1	1.68

## 【0036】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、一般式  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  (但し、 $n$  は  $n \geq 2$  の整数) で表される高次シリコンを、一定の割合で有機溶剤に溶解させた溶液を基板上に塗布した後、分解して基板上にシリコン膜を形成させることにより高品質なシリコン膜が均一に高い安全性で形成できる。本発明の高次シリコン含有溶液を用いてシリコン膜を形成すると、液状の原料を用いるため、一般のCVD法と異なり装置が容易で粉末の発生が防げる。また従来のCVD法では困難であった大面積基板にも効率よく安全に高品質なシリコン膜が形成できる。また複雑で高価な反応装置を必要としないため、半導体材料装置における設備費を極めて小さくできる等の長所を有する。以上のことより本発明の高次シリコン含有溶液は、シリコン膜応用デバイスとしてのLSI、薄膜トランジスタ、光電変換装置、感光体等のシリコン膜形成用

に広く利用でき、シリコン膜の利用分野の飛躍的な拡大が期待できる。

## 【図面の簡単な説明】

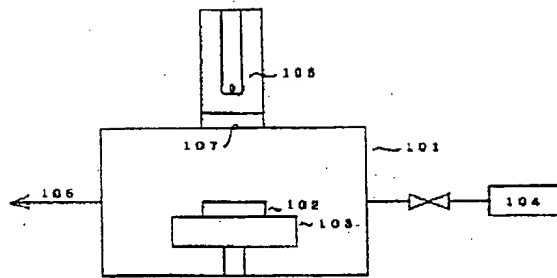
【図1】紫外線照射による光重合でシリコン膜を形成する装置。

【図2】加熱による熱重合でシリコン膜を形成する装置。

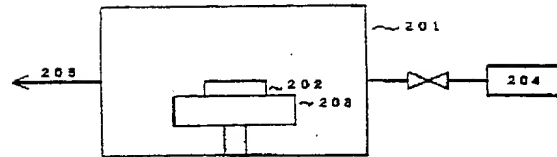
## 【符号の説明】

- 101, 201 反応室
- 102, 202 基板
- 103, 203 基板台
- 104, 204 不活性ガス流量計
- 105, 205 排気系
- 106 重水素ランプ
- 107 光透過窓

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 川崎 計二

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電  
工株式会社化学品研究所内